

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Masao TAKAGI, et al.

Serial Number: Not Yet Assigned

Filed: November 17, 2003

**Customer No.: 38834**

For: METAL BELT AND COATED BELT

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

November 17, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-350313, filed on December 2, 2002;**

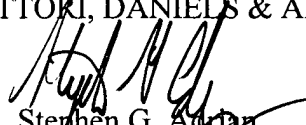
**Japanese Appln. No. 2002-350314, filed on December 2, 2002**

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign application are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,  
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

  
Stephen G. Adrian  
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 032099  
1250 Connecticut Ave, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20036  
Tel: (202) 822-1100  
Fax: (202) 822-1111  
SGA/amr

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月 2日  
Date of Application:

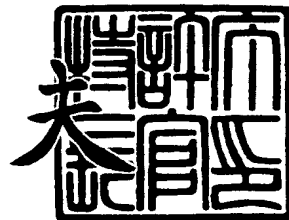
出願番号 特願2002-350313  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-350313]

出願人 日東工業株式会社  
Applicant(s):

2003年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000205293

【提出日】 平成14年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 15/20  
C22C 19/03

【発明の名称】 金属ベルト及び被覆ベルト

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝 1 丁目 5 番 1 2 号 日東工業株式会社内

    【氏名】 高木 正夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝 1 丁目 5 番 1 2 号 日東工業株式会社内

    【氏名】 犬飼 剛貴

【特許出願人】

    【識別番号】 000227412

    【氏名又は名称】 日東工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084618

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 村松 貞男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814969

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属ベルト及び被覆ベルト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電鍍により無端状に形成され、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が 80 以上 250 以下の結晶配向性を有し、ニッケルを主成分とすることを特徴とする金属ベルト。

【請求項 2】 前記結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が 100 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属ベルト。

【請求項 3】 電鍍により無端状に形成され、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が 80 以上 250 以下の結晶配向性を有し、ニッケルを主成分とする金属基材と、この金属基材の外周上に直接又は少なくとも 1 層の弾性層を介して形成された離型層と、を具備することを特徴とする被覆ベルト。

【請求項 4】 前記結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が 100 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の被覆ベルト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンター等の画像形成装置に用いられる無端状の金属ベルト及びその金属ベルトを被覆した被覆ベルトに関する。

【0002】

【従来の技術】

画像形成装置の小型化、省エネルギー化、印字・複写の高速化などの要求に応えるために、定着ローラの代わりに無端状の定着ベルト（エンドレスベルトまたはチューブ）を従動回転させるベルト定着方式が採用されている。定着ベルトは、その内面に加熱手段を接触させることにより、薄いベルトを介するだけで、転写材上のトナー像をほぼ直接的に加熱して定着させることができるため、電源投入後の待ち時間を少なくすることができるという利点がある。

【0003】

このような定着ベルトにおいては、無端状の金属ベルト基材の上に、直接また

は弾性層を介して離型層が被覆形成されている。離型層は、多くの場合、フッ素樹脂などの耐熱性と離型性に優れた耐熱性樹脂からなるものである。耐熱性樹脂離型層は、弾力性に乏しいため、金属ベルト基材と離型層との間に弾性層を配置して、定着性及び画質を向上させることが多い。離型層がシリコンゴム層等の弾力性と離型性とを備えたゴム層である場合、中間の弾性層を省略することができる。転写ベルト、帯電ベルト、搬送ベルトなどでは、金属ベルト基材を単独で、あるいは金属ベルト基材と離型層からなる無端状ベルトが用いられる。

#### 【 0 0 0 4 】

金属ベルト基材として、電鑄（電気鑄造：e l e c t r o f o r m i n g）を用いて形成された無端状ニッケルベルトが例えば特許文献 1 および特許文献 2 により公知である。電鑄法では、導電性を有する母型（電型、鑄型）、例えばステンレス製の円筒状母型を陰極とし、その表面にニッケルメッキ浴を用いて電気メッキを施すことによりニッケルメッキ膜を形成し、このメッキ膜を母型から剥離（脱型）して製品とする。母型が金属の場合には、剥離のための表面処理を施し、母型が非金属の場合には、メッキを行なうための導電性処理を施す。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 2 5 8 6 4 8 号公報（第 3 頁の段落 0013～0018、第 4 頁の段落 0029、第 1 2 頁の段落 0108 の表 2）

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 2 4 1 9 8 4 号公報（第 6 頁の段落 0033～0036、第 1 4 頁の段落 0101 の表 2）

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の金属ベルトは、高温下では疲労強度が十分でなく、耐久性に乏しい。ベルト定着方式の場合には、ベルト自身の回転に伴ってニップ部およびその出入口においてベルトが繰り返し屈曲することに加え、周速差によるねじれが生じるために機械的に疲労しやすく、定着温度を上げると耐久時間が短く

なるなど耐熱耐久性の点で懸念されている。特に高速プリンターの定着ニップは広く、加圧力も高く、ベルトに負荷される機械的な力が増加し、定着温度も高く設定するために、従来品は比較的短期間で破断する傾向にあり、ベルト交換頻度が高い。

#### 【0008】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、耐久性に優れた長寿命の金属ベルト及び被覆ベルトを提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

(金属ベルト)

本発明に係る金属ベルトは、電鍍により無端状に形成され、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が80以上250以下の結晶配向性を有し、ニッケルを主成分とすることを特徴とする。

#### 【0010】

定着ベルトが持つべき特性として、最高加熱温度に耐えられるだけの耐熱性と機械的強度などの基本的な性能があげられるが、さらに耐久性を向上させるためには高温での疲労特性に優れていることが要求される。本発明の金属ベルトでは、結晶成長が(200)面優先成長としており、これにより高温での耐疲労性すなわち耐久性が向上する。結晶成長が(200)面優先成長であれば高温下にさらされてもベルトの柔軟性や強度劣化が起こりにくく、高温で使用する定着ベルトにおいて有利になるからである。

#### 【0011】

本発明において、(200)面優先成長とは、母型表面に平行方向の(200)面に優先的に結晶成長することをいう。結晶配向比 $I(200)/I(111)$ は、広角X線散乱回折法により測定した(111)面ピーク強度に対する(200)面ピーク強度の比(ピーク強度比率)で定義される。なお、(200)面の $d$ 値は0.17620 nmであり、(111)面の $d$ 値は0.20340 nmである。

#### 【0012】

また、本発明では結晶配向比 $I(200)/I(111)$ を80以上250以下とすること

によって、高温熱サイクルに対して十分な耐久性を確保することができる。本発明者らは、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ がベルト耐久性に及ぼす影響について鋭意研究した結果、図3および表1に示すように両者の相関について新たな知見を得た。この知見によれば、熱疲労試験による繰り返し耐久回数は、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が50を下回るサンプルH、Iでは約13万回と小さく、合格基準の20万回に達しないが、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ がそれぞれ113, 114, 132, 147, 169, 198, 246のサンプルA~Gでは合格基準の20万回を大きく超える結果が得られている。

#### 【0013】

結晶配向比 $I(200)/I(111)$ は、出発材料となるニッケルペレットの組成、ニッケル浴の組成と温度、電流密度、金型の表面状態等の様々なパラメータにより影響を受けるために、従来では製造段階で意図的に所望値にすることは難しい。なお、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が小さい場合、とくに50以下である場合は、熱サイクル疲労性が悪く、耐久性が不十分になる。特許文献によると、電解浴中の光沢剤に起因するイオウや有機物等がニッケルの結晶成長とともに共析するため高温耐久性に不利になり、しかも、電鍍ニッケルの組織は微結晶になる傾向があるので硬度が高くなり、ベルトの柔軟性に関して問題を生じる場合があると推測されている。本発明者らは、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が小さいと結晶構造的に熱劣化しやすいと推測する。

#### 【0014】

本発明の金属ベルト（金属基材）は、実質的にマンガンを含まない。マンガン含有すると、理由は明らかでないが、結晶配向比を大きくすることができず、高温熱サイクル下での疲労特性が向上しなくなるからである。

#### 【0015】

金属ベルトには、通常、ニッケルメッキ浴の使用成分などに起因する硫黄やコバルト、炭素などの不純物が含有されていることが多い。硫黄やコバルトなどの不純物が多量に存在すると、メッキ時にニッケルの結晶が層状に整然と成長しにくくなる。これらの不純物の含有量を調整することにより、金属ベルトの特性をさらに改善することができる。



## 【0016】

金属ベルトは、例えばステンレス鋼製などの母型を陰極として、電鍍プロセスにより製造される。この場合の電解浴としては、例えばスルファミン酸系などの公知のニッケル電解浴を用いることができ、pH調整剤、ピット防止剤、光沢剤などの添加剤を適宜加えてもよい。例えば、スルファミン酸ニッケルを主成分とし、塩化ニッケルまたは臭化ニッケルが0～30 g/l、およびホウ酸が30～45 g/lからなるニッケル電解液が挙げられる。スルファミン酸ニッケルは目的に合わせ低濃度から高濃度まで選択可能である。スルファミン酸ニッケル四水塩として、450 g/l程度のものは普通浴と呼ばれ、600 g/lのものはニッケルスピード浴と呼ばれているものや高濃度浴と呼ばれているものがある。また、さらに低濃度、高濃度を使用することもできる。そして、電解浴温度、陰極電流密度などを制御することによって、所望のニッケルまたはニッケル合金からなるニッケル電鍍が得られる。電鍍プロセスは、用いる電解浴によっても異なるが、通常、電解浴温度45～60℃程度、陰極電流密度1～10 A/dm<sup>2</sup>程度で行なうことが好ましい。電鍍プロセスによるニッケルは、電解浴中にサッカリン、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等含む一次光沢剤（応力減少剤）、2-ブチン-1,4-ジオール、クマリン、ジエチルトリアミン等含む二次光沢剤と呼ばれる添加剤を加えることにより、電着応力を低減させて成型精度を向上させる。このとき加える添加剤の量を調整することにより、ニッケル電鍍の結晶配向比 $I(200)/I(111)$ を制御することができる。なお、電流密度、浴温等のプロセス条件でさらに調整可能である。

## 【0017】

結晶配向比 $I(200)/I(111)$ を大きくするには、特定の浴組成と特定の製造プロセスとを組み合わせる必要がある。浴組成の面からは、所定量の一次光沢剤および二次光沢剤を含有し、マンガンを実質的に含まず、かつ不可避不純物であるコバルトを5 mg/l未満に抑える。製造プロセスの面からは、電鍍時の電流密度を適切に調整することで(200)面を優先成長させることができ、X線回折法で測定した(200)面ピーク強度が高くなる。

## 【0018】

金属ベルトの厚みは、次の式で表される表皮深さより厚く、特に  $1\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下にすることが好ましい。表皮深さ  $\sigma$  [m] は、励磁回路の周波数  $f$  (Hz) と透磁率  $\mu$  と固有抵抗  $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ) で  $\sigma = 503 \times (\rho / f \mu)^{1/2}$  と表される。これは電磁誘導で使われる電磁波の吸収の深さを示しており、これより深いところでは電磁波の強度は  $1/e$  以下になっており、逆にいうとほとんどのエネルギーはこの深さまでで吸収されている。金属ベルトの厚みが  $1\ \mu\text{m}$  を下回ると、ベルトがほとんどの電磁エネルギーを吸収しきれなくなり、効率が低下してくることがあるので好ましくない。一方、金属ベルトの厚みが  $100\ \mu\text{m}$  を上回ると、剛性が大きくなり、柔軟性が低下してくるので、屈曲性が損なわれて回転体として使用しにくくなる傾向にある。セラミックヒータを用いたベルト定着方式に用いる場合では、熱容量を小さくしてクイックスタート性を向上させるために、金属ベルトの厚みを  $100\ \mu\text{m}$  以下とすることが好ましく、さらに  $50\ \mu\text{m}$  以下とすることが最も好ましく、 $20\ \mu\text{m}$  以下とすることがさらに望ましい。

#### 【0019】

金属ベルトの結晶は、研磨後エッチングした面を観察することで、加熱温度、加熱時間により変化することがわかるが、配向比が高くなると変化しにくくなり、硬さの変化も少なく、強度低下も起こりにくい。高温条件下で結晶の変化や硬さの変化が大きくなると、耐疲労性が損われる。

#### 【0020】

(被覆ベルト)

本発明に係る被覆ベルトは、電鍍により無端状に形成され、結晶配向比  $I(200)/I(111)$  が 80 以上 250 以下の結晶配向性を有し、ニッケルを主成分とする金属基材と、この金属基材の外周上に直接又は少なくとも 1 層の弾性層を介して形成された離型層と、を具備することを特徴とする。

#### 【0021】

離型層には、PFA (テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルエーテル共重合体)、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)、FEP (テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体) 等のフッ素樹脂、シリコーン樹脂、フルオロシリコーンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴムが好ましく、特

に P F A が好ましい。なお、必要に応じて、離型層にはカーボン、酸化すず等の導電剤等を離型層の 10 質量%以下含有させてもよい。

#### 【0022】

離型層の厚さは  $1\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。離型層の厚みが  $1\mu\text{m}$  を下回ると、塗膜の塗ムラで離型性の悪い部分ができたり、耐久性が不足したりすることがある。一方、離型層の厚みが  $100\mu\text{m}$  を上回ると、熱伝導が悪化することがあり、特に樹脂系の離型層の場合は硬度が高くなって、後述する弾性層の効果がなくなってしまうことがある。

#### 【0023】

離型層は公知の方法、例えば、フッ素樹脂系の材料で製造する場合、フッ素樹脂粉末を分散塗料化したものをコート・乾燥・焼成する方法により、あるいは予めチューブ化したものを被覆・接着する方法で形成すればよく、ゴム系の場合、液状の材料を成形型に注入し加熱硬化する方法、押出成形後に加熱硬化する方法、あるいは射出成形後に加熱硬化する方法等で形成することができる。

#### 【0024】

また、予め内面プライマー処理されたチューブ、予め表面プライマー処理されたニッケル電鍍ベルトを円筒金型内に装着し、チューブとニッケル電鍍ベルト間隙間に液状シリコンゴムを注入、加熱することでゴムの硬化および接着を行う手法を用いれば、弾性層、離型層を同時に形成することも可能である。

#### 【0025】

弾性層は本発明の必須構成要素ではないが、ある程度のニップ幅や熱容量を確保するために設けることが好ましい。弾性層には、シリコンゴム、フッ素ゴム、フルオロシリコンゴム等が好ましく、特にシリコンゴムが好ましい。弾性層に用いるシリコンゴムとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルトリフルオロプロピルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリトリフルオロプロピルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリフェニルビニルシロキサン、これらポリシロキサンの共重合体等を例示することができる。なお、必要に応じて弾性層には乾式シリカ、湿式シリカ等補強性充填材、炭酸カルシウム、石英粉、珪酸ジルコニウム、クレー（珪酸アルミニウム）、タルク（含

水珪酸マグネシウム)、アルミナ(酸化アルミニウム)、ベンガラ(酸化鉄)等を含むさせてもよい。

#### 【0026】

弾性層の厚さは、良好な定着画像品質が得られるので、 $10\mu\text{m}$ 以上、特に $50\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下、特に $500\mu\text{m}$ 以下が好ましい。カラー画像を印刷する場合、特に写真画像等では転写材上で大きな面積にわたってベタ画像が形成される。この場合、転写材の凹凸あるいはトナー層の凹凸に加熱面(離型層)が追従できないと加熱ムラが発生し、伝熱量が多い部分と少ない部分とで画像に光沢ムラが発生する。つまり、伝熱量が多い部分は光沢度が高くなり、伝熱量が少ない部分は光沢度が低くなる。弾性層があまりに薄いと、転写材あるいはトナー層の凹凸に追従しきれず、画像光沢ムラが発生してしまうことがある。また、弾性層があまりに厚いと、弾性層の熱抵抗が大きくなり、クイックスタートを実現するのが難しくなることがある。

#### 【0027】

摺動層は本発明の必須構成要素ではないが、定着装置を作動させる際の駆動トルクの低減を図るうえで設けることが好ましい。摺動層にはポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)樹脂、PES(ポリエーテルスルホン)樹脂、PPS(ポリフェニレンスルフィド)樹脂、PFA((テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルエーテル共重合体)樹脂、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)樹脂、FEP(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体)樹脂、LCP(液晶ポリエステル)樹脂などを用いることができる。なお、必要に応じて、摺動層には摺動剤としてフッ素樹脂粉末、グラファイト、二硫化モリブデン等を摺動層に含有させるようにしてもよい。摺動層は、例えば、液状の材料をコート・乾燥・硬化する方法、あるいは予めチューブ化したものを貼りつける方法等で形成することができる。摺動層を設けると、被覆ベルトの熱容量を大きくしすぎることなく、発熱層としての金属基材に発生した熱がベルトの内側に向かわないように断熱できるので、摺動層がない場合と比較して転写材側への熱供給効率がよくなり、消費電力を抑えることもできる。また立ち上がり時間の短縮を

図ることもできる。

#### 【0028】

摺動層の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。摺動層の厚みが $5\mu\text{m}$ を下回ると耐久性が不足することがある。摺動層が $100\mu\text{m}$ を上回るとベルトの熱容量が大きくなり、立ち上がり時間が長くなることがある。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の種々の好ましい実施の形態について添付の図面を参照して説明する。

#### 【0030】

図1に示すように、被覆ベルト10は、無端状の金属ベルトからなる金属基材1を基層として有し、基材1の外面に設けられた弾性層2と、さらにその外面を覆う離型層3と、基材1の内面を覆う摺動層4とを具備する複合構造をなすものである。被覆ベルト10において、摺動層4が内面側（ベルトガイド面側）であり、離型層3が外面側（加圧ローラ面側）である。なお、金属基材1と弾性層2との間、弾性層2と離型層3との間、あるいは金属基材1と摺動層4との間に、接着のためにプライマー層（図示せず）を設けてもよい。プライマー層はシリコン系、エポキシ系、ポリアミドイミド系等の公知のものを使用することができ、その厚さは $1\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0031】

（金属ベルト；金属基材）

金属基材1は、本発明の金属ベルトにあたるものであり、電鍍により無端状に形成され、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が80以上250以下の(200)面優先成長の結晶配向性を有する。金属基材1は単独で定着ベルト等の用途に用いることができるが、通常の場合には外周面に、直接またはシリコンゴムなどの弾性層2を介してフッ素樹脂などの離型層3が被覆形成された被覆ベルト10として用いられる。

#### 【0032】

金属ベルトの厚み、幅、内径などは、用途に応じて適宜定めることができ、特

に限定されないが、厚みは、通常  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $15 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  程度である。熱容量、熱伝導性、機械的強度、可撓性などのバランスの観点から、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$  程度の厚みであることが最も好ましい。電子写真複写機の定着ベルトや転写ベルトなどの用途に適用する場合には、幅を転写紙などの転写材の幅に応じて適宜定めることができる。

#### 【0033】

光沢剤は、一般に、一次光沢剤と二次光沢剤とに分類され、高光沢を得るために両者が併用されることが多い。これらのうち、一次光沢剤は、 $=\text{C}-\text{SO}_2-$  の構造を持つ有機化合物であり、例えば、スルホン酸塩（例えば、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸三ナトリウム等の芳香族スルホン酸塩）、スルホンイミド（例えば、サッカリン）、スルホンアミド、スルフィン酸などが用いられる。これらの中でも、芳香族スルホン酸塩が好ましい。

#### 【0034】

二次光沢剤としては、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$  等の構造を持つ有機化合物が挙げられる。これらの中でも、2-ブチン-1, 4-ジオールなどのアルキンジオールやクマリンなどが代表的なものである。本発明において、無端状金属ベルトの結晶配向比  $I(200)/I(111)$  を所望の範囲内に制御するには、例えば、スルファミン酸ニッケルメッキ浴へアルキンジオールを添加して制御することができる。より具体的には、一次光沢剤として、例えば芳香族スルホン酸塩を使用し、二次光沢剤として、例えば2-ブチン-1, 4-ジオールの如きアルキンジオールを用いて調整する方法が挙げられる。ただし、本発明は、特定の方法に限定されるものではなく、結晶配向比  $I(200)/I(111)$  を上記範囲内に制御できるならば如何なる方法でも採用することができる。

#### 【0035】

##### （製造方法）

金属ベルトは、硫酸ニッケルや塩化ニッケルを主成分とするワット浴やスルファミン酸ニッケルを主成分とするスルファミン酸浴などのニッケルメッキ浴を用いて、電鍍法により形成される。電鍍法は、母型の表面に厚メッキを行ない、こ

れを母型から剥離して製品を得る方法である。金属ベルトを得るには、ステンレス、黄銅、アルミニウムなどからなる円筒を母型とし、その表面にニッケルメッキ浴を用いてニッケルメッキ膜を形成する。母型がシリコン樹脂や石膏などの不導体である場合には、黒鉛、銅粉、銀鏡、スパッタリングなどにより、導電性処理を行なう。金属母型への電鍍では、ニッケルメッキ膜の剥離を容易にするために、母型の表面に酸化膜、化合物膜、黒鉛粉塗布膜などの剥離膜を形成するなどの剥離処理を行なうことが好ましい。

#### 【0036】

ニッケルメッキ浴は、ニッケルイオン源、アノード溶解剤、pH緩衝剤、その他の添加剤からなる。ニッケルイオン源としては、スルファミン酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケルなどがあげられる。アノード溶解剤としては、ワット浴の場合、塩化ニッケルがこの役割を果たしており、この他のニッケル浴では、塩化アンモニウム、臭化ニッケルなどが用いられている。ニッケルメッキは、一般に、pH 3.0～6.2の範囲で行なわれるが、この間の望ましい範囲に調整するために、ホウ酸、ギ酸、酢酸ニッケルなどのpH緩衝剤が用いられる。その他の添加剤としては、平滑化、ピット防止、結晶微細化、残留応力の低減などを目的として、例えば、光沢剤、ピット防止剤、内部応力減少剤などが用いられる。

#### 【0037】

ニッケルメッキ浴の組成としては、例えば、スルファミン酸浴の組成としては、スルファミン酸ニッケル 300～600 g/L、塩化ニッケル 0～30 g/L、ホウ酸 20～40 g/L、適量の界面活性剤、適量の光沢剤などを含有するものを挙げることができる。pHは、好ましくは3.5～4.5である。浴温は、好ましくは40～60℃である。電流密度は、好ましくは0.5～15 A/dm<sup>2</sup>の範囲とし、高濃度浴の場合には、3～40 A/dm<sup>2</sup>の範囲とする。

#### 【0038】

(離型層)

離型層3は、通常、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などの離型性を有する耐熱性樹脂を用いて形成されるが、所望により、シリコンゴ

ムやフッ素ゴム、あるいはフッ素ゴムとフッ素樹脂との混合物、シリコンゴムとフッ素樹脂との混合物などの離型性と弾性とを兼ね備えたゴム層またはゴム組成物層とすることができる。後者の場合、離型層が弾性を有するので、弾性層を省略することができる。

#### 【0039】

離型層が耐熱性樹脂層である場合、その厚みは、通常  $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  である。離型層が弾性を有するゴム層である場合には、通常、 $10 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 、好ましくは  $20 \mu\text{m} \sim 3 \text{mm}$  程度である。被覆ベルトの幅や外径などは、用途に応じて適宜定めることができる。

#### 【0040】

離型層は、前述した通り、通常、フッ素樹脂などの離型性を有する耐熱性樹脂を用いて形成されるが、所望により、シリコンゴムやフッ素ゴム、あるいはフッ素ゴムとフッ素樹脂との混合物、シリコンゴムとフッ素樹脂との混合物などの離型性と弾性とを兼ね備えたゴム層またはゴム組成物層とすることができる。

#### 【0041】

耐熱性樹脂としては、 $150^\circ\text{C}$  以上の温度で連続使用しても、溶融もしくは軟化することがなく、劣化も実質的に進行しない耐熱性を有する樹脂が好ましい。本発明の被覆ベルトが定着ベルトなどとして高温条件下で使用される場合を想定すると、耐熱性樹脂は、連続使用可能温度が  $200^\circ\text{C}$  以上の高温下で耐熱性を有する合成樹脂であることがより好ましい。このような耐熱性樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリベンズオキサゾール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ビスマレイミド樹脂などを挙げることができる。これらの中でも、耐熱性と離型性に優れる点で、フッ素樹脂を挙げることができる。

#### 【0042】

フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA



）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）などを挙げることもできる。

#### 【0043】

これらのフッ素樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。被覆ベルトを定着ベルトや加圧ベルトなどとして用いる場合には、これらのフッ素樹脂の中でも、耐熱性の観点から P T F E 及び P F A が好ましい。熔融流動性があり、かつ、表面平滑性に優れたフッ素樹脂被膜が得られ易いことから、P F A がより好ましい。

#### 【0044】

フッ素樹脂は、液状フッ素樹脂塗料として使用することができるが、成形性や離型性を高める上で、粉体の形状（粉体塗料）で使用する方が好ましい。フッ素樹脂粉体の平均粒子径は、特に限定されないが、粉体塗装法により均一な厚みの薄い被膜を形成する上で、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。その下限は、通常 $1\mu\text{m}$ 程度である。特に、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の P F A 粉体を用いることが好ましい。フッ素樹脂粉体を塗装するには、汎用の各種粉体塗装法を採用することができるが、それらの中でも、粉体を帯電させて塗布する静電塗装法（静電粉体吹き付け法）を用いることが、均一で、よく締まった塗着粉体層を形成する上で好ましい。

#### 【0045】

フッ素樹脂は、無端状金属ベルト基材の上に塗装した後、常法に従って焼成する。フッ素樹脂層と無端状金属ベルトとの間に弾性層を配置する場合には、無端状金属ベルト基材または予め内面塗装した無端状金属ベルトの上に弾性層を形成した後、フッ素樹脂を塗装・焼成することもできるが、好ましくは、予め内面処理（接着性改善処理）された薄い（ $30\mu\text{m}$ 以下の）フッ素樹脂チューブを円筒形状金型内に折れじわ等の無いように装着し、弾性層が形成された無端状金属ベルト基材または予め内面塗装した無端状金属ベルトを円柱または円筒型の中子に

保持し、フッ素樹脂チューブ内に挿入し、チューブと弾性層の間に接着剤（液状シリコンゴム）を注入、均一化し、加熱する。焼成後のフッ素樹脂被膜の厚みは、通常、 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。弾性層が下層にある場合、弾性層の柔軟性を十分に生かすには、この厚みを $30 \mu\text{m}$ 以下にすることができる。

#### 【0046】

予めチューブ化されたフッ素樹脂を使用することにより、表面平滑性及び離型性に優れたフッ素樹脂層を形成することができる。

#### 【0047】

（弾性層）

弾性層 2 は必要不可欠のものではなく、本発明では任意の構成要素である。したがって、被覆ベルト 10 を、離型層 3 / 金属基材 1 / 摺動層 4 の三層構造としてもよいし、また離型層 3 / 金属基材 1 の二層構造としてもよい。特に、転写材上のトナーのり量が少なくトナー層の凹凸が比較的小さいモノクロ画像の加熱定着用の場合は、被覆ベルト 10 は弾性層 2 を省略した三層または二層の形態とすることができる。

#### 【0048】

弾性層 2 を設ける場合には、通常は 1 層でよいが、必要に応じて 2 層以上とすることができる。弾性層 2 を形成する材料としては、シリコンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性に優れたゴム材料であることが好ましい。また、シリコンゴムやフッ素ゴムなどのゴムにフッ素樹脂を混合したゴム組成物を用いることもできる。それによって複数の弾性層間の密着性を高めることができる。

#### 【0049】

弾性層 2 の厚み（2 層以上ある場合には、合計厚み）は、用途に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、画像形成装置の定着ベルトなどの用途では、通常、 $20 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $150 \sim 450 \mu\text{m}$ である。

#### 【0050】

弾性層 2 の形成に使用されるゴム材料としては、シリコンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性に優れたゴムが用いられる。耐熱性ゴムとは、被覆ベルトを例えば

定着ベルトや加圧ベルトとして使用した場合、定着温度での連続使用に耐える程度の耐熱性を有するものをいう。具体的には、150℃以上の温度で連続使用しても、熔融もしくは軟化することがなく、劣化も実質的に進行しない耐熱性を有するゴム材料が好ましい。

#### 【0051】

ゴム材料としては、耐熱性が特に優れている点で、ミラブルまたは液状のシリコーンゴム、フッ素ゴム、またはこれらの混合物が好ましい。具体的には、ジメチルシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、メチルフェニルシリコーンゴム、ビニルシリコーンゴム等のシリコーンゴム；フッ化ビニリデンゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレンゴム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロメチルビニルエーテルゴム、ホスファゼン系フッ素ゴム、フルオロポリエーテルなどのフッ素ゴム；などが挙げられる。これらの中でも、金型内に注入しやすい液状シリコーンゴムを用いることが好ましい。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0052】

##### (摺動層)

ベルト内周面に摺動層4を形成する場合には、無端状金属ベルト基材の内面にポリイミドワニス塗布し、乾燥後、加熱して脱水・閉環（イミド化）させる。耐熱性樹脂が熱可塑性樹脂の場合には、その溶液を塗布し乾燥させる。摺動層4の厚みも、離型層3の場合と同様に調整することが好ましい。摺動層4の厚さとしては、例えば5μm以上、特に10μm以上が好ましく、100μm以下、特に60μm以下とすることが好ましい。摺動層4の厚みが過剰に薄いと、耐久性が不足することがあり、摺動層4の厚みが過剰に厚いと、立ち上り時間が長くなる。なお、摺動層4には必要に応じて摺動剤としてフッ素樹脂粉末、グラファイト、二硫化モリブデン等を含有させてもよい。

#### 【0053】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

実施例1の金属基材として内径34mm、厚み50μmの表1に示す金属ベル

トサンプルAを製造し、弾性層2として厚み $300\mu\text{m}$ のシリコンゴム、離型層3として厚み $30\mu\text{m}$ のPFAチューブを各々プライマーを介して積層し、さらに摺動層4として厚み $10\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂層を積層して被覆ベルトを製作した。

#### 【0054】

金属基材（金属ベルト）の製造において、先ず、電解浴として、スルファミン酸ニッケル四水塩 $500\text{g/l}$ 、硼酸 $35\text{g/l}$ なる水溶液浴をつくり、活性炭を充填した容器で $0.5\mu\text{m}$ のフィルタを用いてろ過しながら、低電流で電解精製を行なった。次に活性炭を取り出し、必要量のピット防止剤を加えた後、一次光沢剤としてナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸三ナトリウムを $0.3\text{g/l}$ 、二次光沢剤として2-ブチン-1,4-ジオールを $100\text{mg/l}$ をそれぞれ添加した。得られた電解浴を用い、ステンレス鋼製の母型を陰極として、電流密度 $10.5\text{A/dm}^2$ とし、所定の浴温度下で電鍍を行ない、内径 $34\text{mm}$ 、厚み $50\mu\text{m}$ の電析体を形成した。純水で洗浄した後、電析体を母型から取り外し、これを金属基材とした。

#### 【0055】

得られた金属ベルト（サンプルA）の結晶配向比 $I(200)/I(111)$ は、理学電機株式会社製X線回折装置RINT-2100Ultima+/PC（解析ソフト：JADE）型を用い、広角X線散乱回折法により（200）面（ $d$ 値 $=0.17620\text{nm}$ ）と（111）面（ $d$ 値 $=0.20340\text{nm}$ ）のX線回折強度を測定し、それらの積分強度の比率から求めた。

#### 【0056】

（実施例2）

実施例2の金属基材として内径 $34\text{mm}$ 、厚み $50\mu\text{m}$ の表1に示す金属ベルトサンプルBを製造した。

#### 【0057】

二次光沢剤の添加量を除いて上記実施例1と同じ条件下で金属ベルトを製造した。二次光沢剤として2-ブチン-1,4-ジオールを $120\text{mg/l}$ 添加した。

#### 【0058】

## (実施例 3)

実施例 3 の金属基材として内径 34 mm、厚み 50  $\mu$ m の表 1 に示す金属ベルトサンプル C を製造した。

## 【0059】

二次光沢剤の添加量を除いて上記実施例 1 と同じ条件下で金属ベルトサンプルを製造した。二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを 180 mg/l 添加した。

## 【0060】

## (実施例 4)

実施例 4 の金属基材として内径 34 mm、厚み 50  $\mu$ m の表 1 に示す金属ベルトサンプル D を製造した。

## 【0061】

二次光沢剤の添加量と電流密度を除いて上記実施例 1 と同じ条件下で金属ベルトを製造した。二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを 180 mg/l 添加した。電流密度は 8.9 A/dm<sup>2</sup> とした。

## 【0062】

## (実施例 5)

実施例 5 の金属基材として内径 34 mm、厚み 50  $\mu$ m の表 1 に示す金属ベルトサンプル E を製造した。

## 【0063】

二次光沢剤の添加量と電流密度を除いて上記実施例 1 と同じ条件下で金属ベルトを製造した。二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを 180 mg/l 添加した。電流密度は 7.9 A/dm<sup>2</sup> とした。

## 【0064】

## (実施例 6)

実施例 6 の金属基材として内径 34 mm、厚み 50  $\mu$ m の表 1 に示す金属ベルトサンプル F を製造した。

## 【0065】

二次光沢剤の添加量と電流密度を除いて上記実施例 1 と同じ条件下で金属ベルトを製造した。二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを 180 mg/l 添加した。

。電流密度は  $5.8 \text{ A/dm}^2$  とした。

【0 0 6 6】

(実施例 7)

実施例 7 の金属基材として内径 3 4 mm、厚み  $50 \mu\text{m}$  の表 1 に示す金属ベルトサンプル G を製造した。

【0 0 6 7】

二次光沢剤の添加量と電流密度を除いて上記実施例 1 と同じ条件下で金属ベルトを製造した。二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを  $180 \text{ mg/l}$  添加した。電流密度は  $5.3 \text{ A/dm}^2$  とした。

【0 0 6 8】

(比較例 1)

比較例 1 の金属基材として内径 3 4 mm、厚み  $50 \mu\text{m}$  の表 1 に示す金属ベルトサンプル H を製造した。この比較例 1 では二次光沢剤の 2-ブチン-1,4-ジオールを添加しなかった。他の条件は上記実施例 1 と同じとした。

【0 0 6 9】

(比較例 2)

比較例 2 の金属基材として内径 3 4 mm、厚み  $50 \mu\text{m}$  の表 1 に示す金属ベルトサンプル I を製造した。この比較例 2 では二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを  $60 \text{ mg/l}$  添加した。他の条件は上記実施例 1 と同じとした。

【0 0 7 0】

(比較例 3)

比較例 3 の金属基材として内径 3 4 mm、厚み  $50 \mu\text{m}$  の表 1 に示す金属ベルトサンプル J を製造した。この比較例 3 では二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオールを  $180 \text{ mg/l}$  添加し、電流密度を  $0.5 \text{ A/dm}^2$  としたが、健全な電析体は形成されなかった。

【0 0 7 1】

以上のようにして得た無端状の金属ベルトから図 2 に示す試験片 2 0 を採取して、それぞれにつき耐久性試験を行った。金属材料引張り試験片 2 0 には J I S Z 2 2 0 1 に規定された 1 3 B 号試験片を用いた。試験片 2 0 の各部サイズを次

に示す。

【0072】

平行部の幅  $W_1$  ; 12.5 mm

平行部の長さ  $L$  ; 60 mm

評線間距離 ; 50 mm

肩部の半径  $R$  ; 20 mm

つかみ部の幅  $W_2$  ; 20 mm

耐久性試験条件は次に示すとおりである。

【0073】

繰返し最大応力 ; 550 N/mm<sup>2</sup>

繰返し最小応力 ; 80 N/mm<sup>2</sup>

雰囲気温度 ; 250 °C

繰返し周期 ; 15 Hz

図3および表1に示すように、高温下での疲労試験による繰返し耐久回数は、結晶配向比  $I(200)/I(111)$  が50を下回る比較例1, 2のサンプルH, Iでは約13万回と小さく、合格基準の20万回に達しないが、結晶配向比  $I(200)/I(111)$  がそれぞれ113, 132, 169, 246, 198, 147, 114の実施例1~7のサンプルA~Gではそれぞれ約25万回、約39万回、100万回以上、100万回以上、100万回以上、100万回以上、100万回以上となり、合格基準の20万回を大きく超えた。なお、結晶配向比が100付近のものは繰返し耐久回数がばらつく傾向にある。結晶配向比が高くなるに従って繰返し耐久回数は増加し、そのばらつきは小さくなる傾向にある。また、比較例3のサンプルJでは膜成長が不健全であったために結晶配向比を測定することができなかった。

【0074】

以上は、金属ベルトについて行った評価試験の結果であるが、これを金属基材として有する被覆ベルトについても同様の試験を用いて評価することができる。

【0075】

【表 1】

表 1

種類	SN g/L	BA g/L	一次 光沢 剤 g/L	二次 光沢 剤 mg/L	電流 密度 A/dm <sup>2</sup>	電着 応力 (脱型性)	配向比	繰返し 回数	評価
A (実施例1)	500	35.0	0.3	100	10.5	合格	113	約 25 万	○
B (実施例2)	500	35.0	0.3	120	10.5	合格	132	約 39 万	○
C (実施例3)	500	35.0	0.3	180	10.5	合格	169	100 万	○
D (実施例4)	500	35.0	0.3	180	8.9	合格	246	100 万	○
E (実施例5)	500	35.0	0.3	180	7.9	合格	198	100 万	○
F (実施例6)	500	35.0	0.3	180	5.8	合格	147	100 万	○
G (実施例7)	500	35.0	0.3	180	5.3	合格	114	100 万	○
H (比較例1)	500	35.0	0.3	0	10.5	合格	15	約 13 万	×
I (比較例2)	500	35.0	0.3	60	10.5	合格	50	約 13 万	×
J (比較例3)	500	35.0	0.3	180	0.5	不合格	測定 不能	測定不能	×

SN: スルファミン酸ニッケル四水塩

BA: 硼酸

一次光沢剤: ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸三ナトリウム

二次光沢剤: 2-ブチン-1,4-ジオール

## 【0076】

## 【発明の効果】

本発明によれば、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が80以上250以下の(200)面優先成長の結晶配向性を有するので、耐久性に優れた長寿命の金属ベルト及び被覆ベルトが提供される。

## 【0077】

本発明の金属ベルト及び被覆ベルトは、電子写真複写機などの画像形成装置における定着ベルトなどとして好適である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】



本発明の被覆ベルトを示す断面図。

【図 2】

本発明の金属ベルトの評価試験に用いた試験片を示す図。

【図 3】

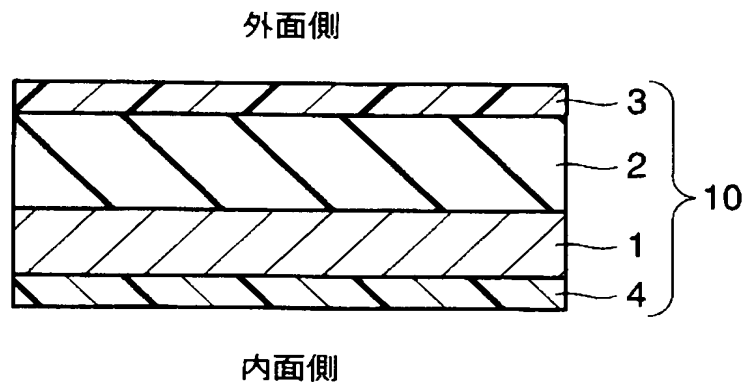
各種配向性の金属ベルトについて耐久性試験した結果を示す特性図。

【符号の説明】

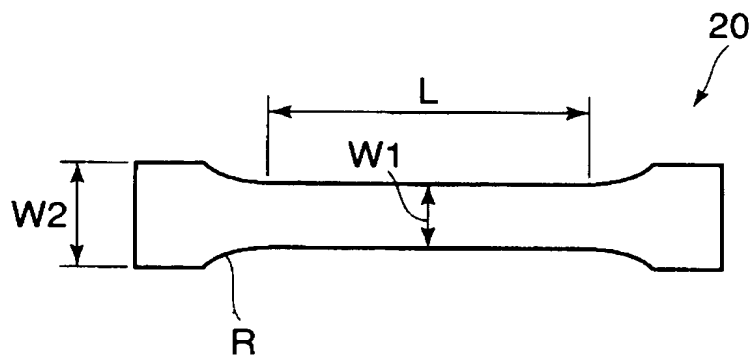
- 1…金属基材（金属ベルト）
- 2…弾性層（シリコーンゴム）
- 3…離型層（P F A 樹脂）
- 4…摺動層（ポリイミド樹脂）
- 1 0…被覆ベルト
- 2 0…試験片

【書類名】 図面

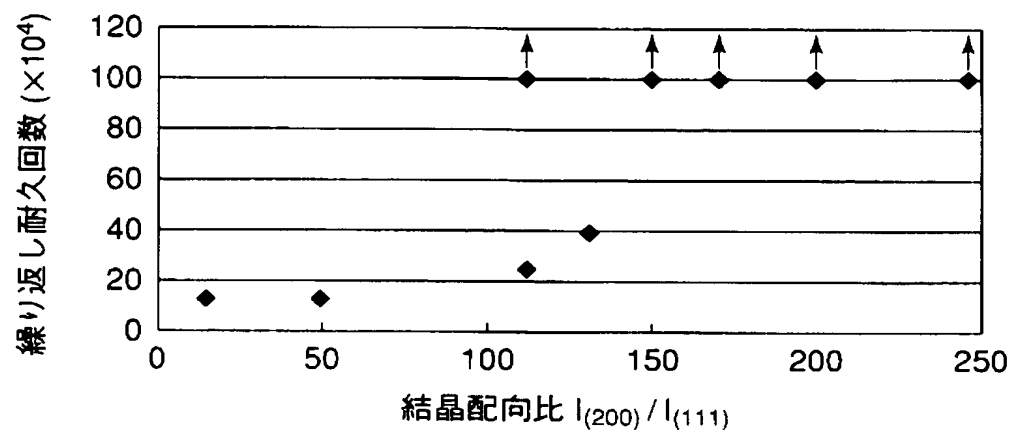
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性に優れた長寿命の金属ベルト及び被覆ベルトを提供する。

【解決手段】 電鋳により無端状に形成され、結晶配向比 $I(200)/I(111)$ が 8 0 以上 2 5 0 以下の結晶配向性を有し、ニッケルを主成分とする。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 2 - 3 5 0 3 1 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 7 4 1 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 1 2 月 1 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝 1 丁目 5 番 1 2 号

氏 名

日東工業株式会社